



Aalborg Universitet

**AALBORG UNIVERSITY**  
DENMARK

## **Naturlig Nedbrydning i lagdelt umættet zone**

Kristensen, Andreas Houlberg; Mortensen, Lars; Høj, Ander Riiber; Henriksen, Kaj; Møldrup, Per

*Publication date:*  
2009

*Document Version*  
Også kaldet Forlagets PDF

[Link to publication from Aalborg University](#)

### *Citation for published version (APA):*

Kristensen, A. H., Mortensen, L., Høj, A. R., Henriksen, K., & Møldrup, P. (2009). Naturlig Nedbrydning i lagdelt umættet zone. Paper presented at ATV-møde: Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, Vingsted, Danmark.

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- ? Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- ? You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- ? You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at [vbn@aub.aau.dk](mailto:vbn@aub.aau.dk) providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# NATURLIG NEDBRYDNING I LAGDELT UMÆTTET ZONE.

ErhvervsPhD-studerende Andreas Houlberg Kristensen  
Fagchef Lars Mortensen  
Rambøll

Projektchef Anders Riiber Høj  
Oliebranchens Miljøpulje

Lektor Kaj Henriksen  
Professor Per Møldrup  
Aalborg Universitet

ATV MØDE  
VINTERMØDE OM JORD- OG GRUNDVANDSFORURENING  
Vingstedcentret  
10. - 11. marts 2009



## RESUMÉ

Naturlig nedbrydning af kulbrinter i umættet zone afhænger af de jordfysiske forhold, der styrer transporten af ilt og gasformig forurening. Rambøll har sammen med Oliebranchens Miljøpulje og Aalborg Universitet undersøgt hvordan potentialet for naturlig nedbrydning, under optimale betingelser i laboratoriet, varierer i jordprøver fra en dyb, lagdelt umættet zone forurenet med benzin og diesel. Resultaterne viste, at vandindholdet i de forskellige lagdelinger var en indikator for lokale iltforhold og dermed potentialet for aerob nedbrydning. Desuden blev det vist, at nedbrydningspotentialet var tæt forbundet med den enkelte jordprøves tekstur i rækkefølgen: gruset moræner > finsand > fugtig kalk. Resultaterne taler for, at risikovurderinger i lagdelt geologi bør inddrage naturlig nedbrydning på en måde, der tager hensyn til lagdelingernes forskellige biologiske og fysiske egenskaber. Geologiske modeller bør derfor medtage information, der gør det muligt, at vurdere nedbrydningspotentialets rumlige variation.

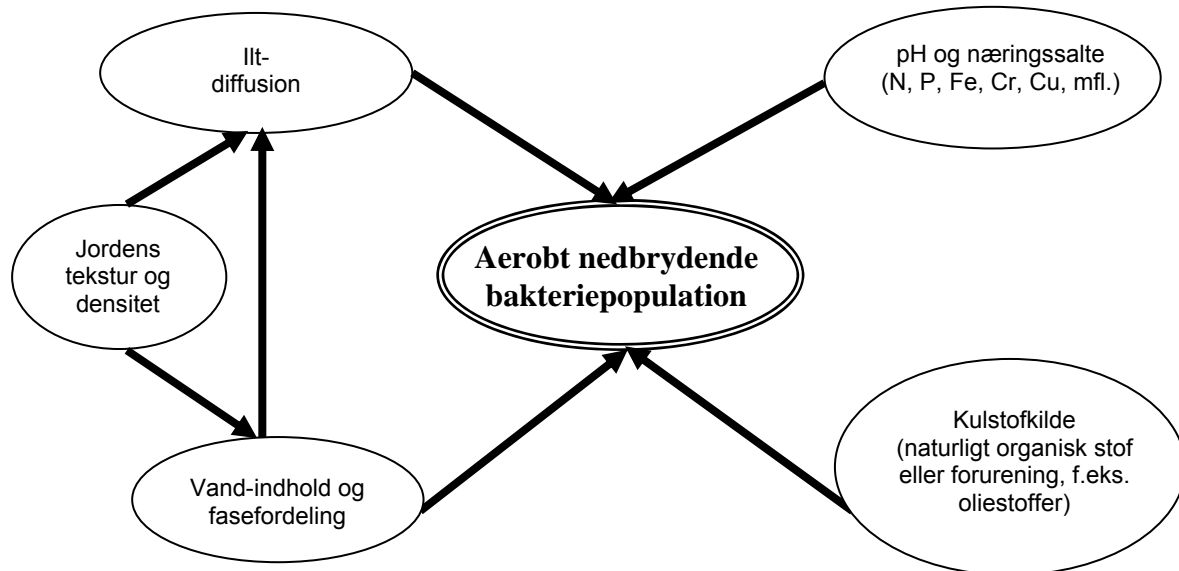
## INDLEDNING

Spild med kulbrinter, som f.eks. benzin og diesel, er blandt de hyppigste typer af forurening i vores jordmiljø. Forureningskilden er som oftest lækager eller utætheder i underjordiske tanke og rørsystemer i jordens umættede aflejringer. Her kan flygtige stoffer (VOC'er) overgå til dampform og sprede sig gennem jordens umættede porer og sprækker. Diffusiv gastransport foregår generelt 10.000 gange hurtigere end væskediffusion, og forureningsdampe kan derfor sprede sig forholdsvis hurtigt. Indtrængning af VOC'er fra undergrunden til bygninger på overfladen samt gasformig kontaminering af grundvandet er veldokumenterede fænomener /1/ /2/. Som følge heraf udgør transport og omsætning af VOC'er en vigtig del den risikovurdering, der rutinemæssigt foretages på benzin- og olieforurenede lokaliteter.

Flertallet af kulbrinteforbindelser er naturligt nedbrydelige i naturen. Umættet zone kan således fungere som et porøst biologisk filter, der effektivt begrænser udbredelsen af VOC'er. Imidlertid sker naturlig nedbrydning ved en kombination af følsomme biofysiske og biokemiske reaktioner, og det kan ikke ubetinget antages at en effektiv forureningsfjernelse finder sted i alle tilfælde. Det er derfor nødvendigt fra sag til sag, at vurdere om forudsætningerne for naturlig nedbrydning er til stede /3/.

Nedbrydning af kulbrinter i undergrunden foretages næsten udelukkende af jordbakterier, der generelt findes i antal fra  $10^5$  til  $10^9$  celler pr. g jord /4/. Bakterierne er mellem 1 og 5  $\mu\text{m}$  i diameter og findes i den vandfilm, som dækker overfladen af jordpartiklerne. Naturlig nedbrydning af VOC'er forudsætter, at stofferne transporteres derhen, hvor bakterierne er aktive og herefter opløses i vandfilmen. Det samme er gældende for ilt, der i kraft af sin rolle som ekstern elektronaccepter er en forudsætning for effektiv naturlig nedbrydning af de fleste benzin- og oliestoffer. Diffusive transportprocesser i væske- og poreluftfasen, der afhænger af jordens struktur, partikelstørrelsesfordeling og den fysiske fasefordeling (vand:luft:partikler), er således essentielle for hvor effektivt den naturlige nedbrydning kan finde sted. Som illustreret i Figur 1 vil geokemiske forhold, f.eks. jordens pH og indhold af

næringssalte, ligeledes påvirke bakteriernes mulighed for vækst og have stor betydning for hastigheden af den naturlige forureningsfjernelse /4/.



Figur 1 Faktorer med betydning for naturlig nedbrydning af kulbrinter i umættet zone. 'Pil' angiver hvilke forhold de enkelte parametre har en direkte effekt på.

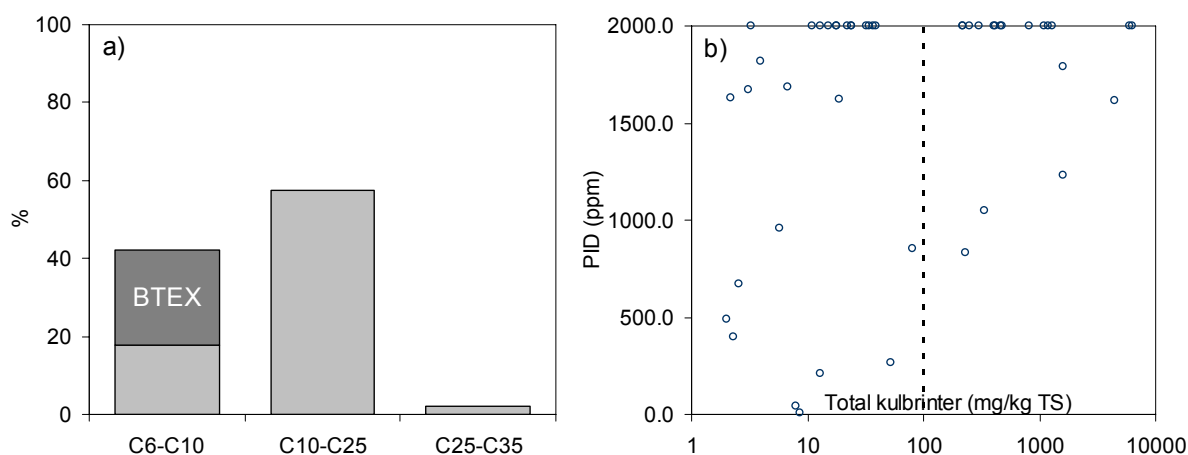
## FORMÅL

Formålet med dette projekt er at undersøge betydningen af geologisk heterogenitet for naturlig nedbrydning af kulbrinter i umættet zone. Studiet er baseret på jordprøver fra en lokalitet forurenet med benzin og diesel. Det relative nedbrydningspotentialt blev bestemt i laboratoriet som nedbrydningshastigheden af benzen i batch-reaktorer med jordprøver fra lagdelinger i den dybe umættede zone defineret som 2-16 meter under terræn (m.u.t.). Resultaterne er sammenlignet med målinger af jordprøvens tekstur, vandindhold, indhold af næringssalte og pH. På baggrund heraf vil det blive diskuteret hvorledes fysiske og geokemiske faktorer påvirker naturlig nedbrydning af kulbrinter og hvordan denne viden bør inddrages ved risikovurdering i lagdelt geologi. Denne artikel har ikke til formål, at vurdere hastigheden af den naturlige forureningsfjernelse på den konkrete lokalitet, men påpeger blot forhold, som man bør være opmærksom på når man udfører risikomodellering i en lagdelt umættet zone.

## FELTLOKALITET

Projektet blev gennemført i forbindelse med supplerende undersøgelser på en ejendom, der gennem 30 år havde været anvendt til detailsalg af benzin og diesel. I 2001 blev aktiviteterne stoppet og opgravning af de nedgravede tanke afslørede en omfattende forurening i umættet zone. Forureningen havde desuden smittet af til det øvre grundvandsmagasin, der befinder sig ca. 15 meter under terræn. I 2002 blev omkring 200 m<sup>2</sup> af kildeområdet bortgravet ned til 2-6 m.u.t. og 703 tons forurenet jord blev kørt bort.

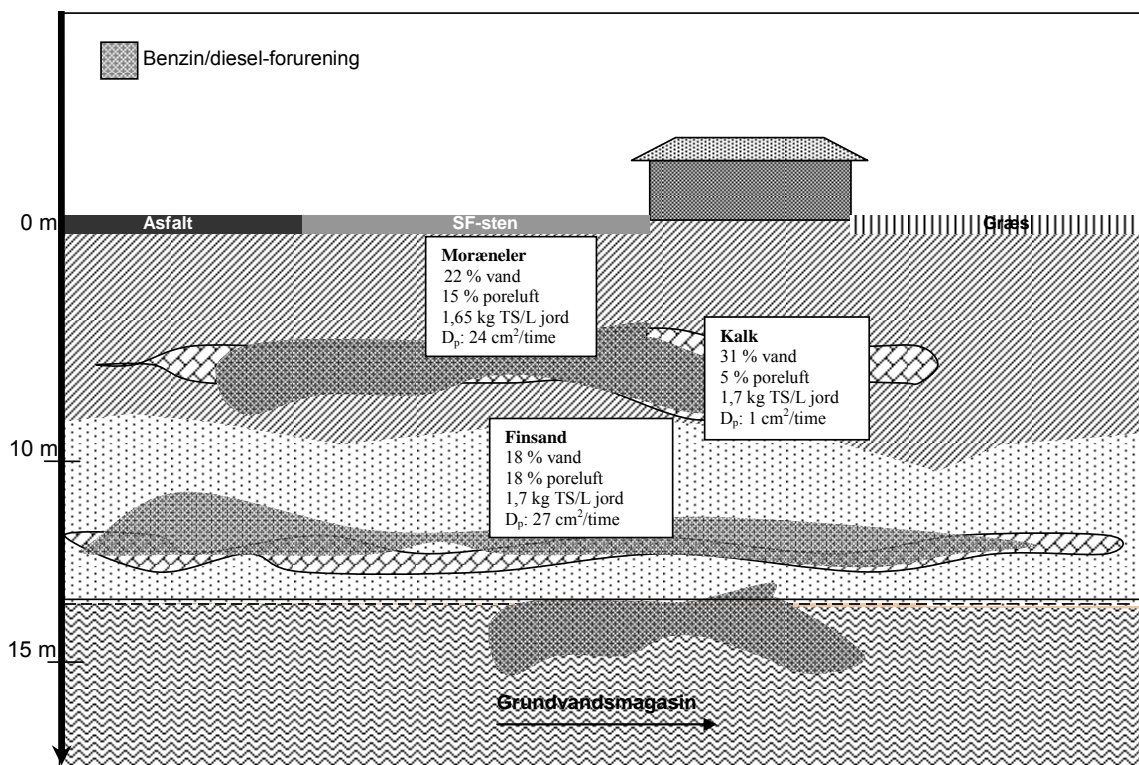
Imidlertid findes stadig omkring 8.000 kg kulbrinter i aflejringer over grundvandspejlet. Som set af Figur 2a har forureningen en stor fraktion af lette kulbrinter, heriblandt ca. 25 % BTEX'er. Forureningen er således relativt flygtig, og under størstedelen af kildeområdet (omkring 400 m<sup>2</sup>) kan der detekteres benzindampe i jordens gasfase, omend i små koncentrationer. Dette viste sig som relativt høje udslag ved PID-målinger (Photo ionization detection) på trods af generelt lave indhold af kulbrinter i jordprøverne som vist i figur 2b. I vertikal retning blev der typisk observeret forhøjede PID-udslag 3-6 m over og under en forurenede sandlinse.



Figur 2a) Kemisk sammensætning af jordforurening i umættet zone på testlokaliteten. Forureningen består af diesel og benzin (heraf ~25 % BTEX) og kun en begrænset mængde tunge kulstofforbindelser (>C24). b) PID-udslag som funktion af jordprøvens kulbrinteforurening (logaritmisk x-akse). Øvre detektionsgrænse for PID-målinger er 2000 ppm. Miljøstyrelsens daværende jordkvalitetskriterium for totalkulbrinter på 100 mg/kg TS er angivet med stiplet linje. Efter /5/.

Den umættede zone på lokaliteten er stærkt lagdelt med dominerende aflejringer af grusholdig moræneler, fugtig kalk og velsorteret finsand. Desuden er de gennemgående jordlag præget af et stort antal mindre linser, som har betydet, at størstedelen af forureningen i umættet zone findes i usammenhængende "hot spots" indkapslet i tynde grovkornede sandlinser. En overordnet model af lokalitetens geologi og forureningsudbredelse er vist i Figur 3.

Poreluftmålinger fra 7 filtersætninger i umættet zone viste O<sub>2</sub>-koncentrationer i det forurenede kildeområde på < 1 %, mens O<sub>2</sub>-koncentrationen i filtersætninger i udkanten af kildeområdet var > 9 %. Desuden kunne der i kildeområdet observeres CO<sub>2</sub>-koncentrationer på op mod 19 %, hvilket indikerer, at aerob mineralisering af forurening har forbrugt ilt fra poreluften i de mest forurenede områder. Yderligere nedbrydning er således kraftigt begrænset af ilttilførslen fra jordoverfladen eller fra mindre forurenede områder af umættet zone.



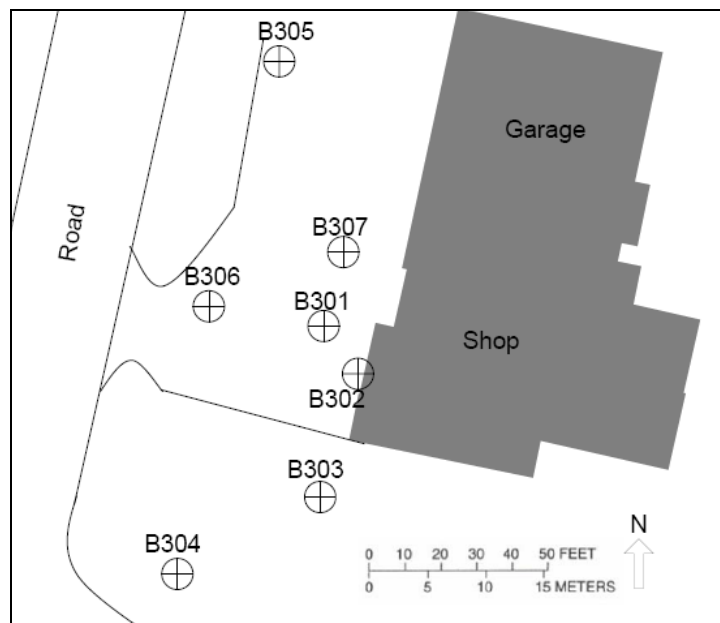
Figur 3. Model af lokalitetens forurening samt dominerende geologiske lagdelinger og deres typiske fasefordeling. Gasformig forurening blev detekteret ved PID-målinger i flertallet af jordprøver fra det forurenede område. Gasdiffusionskoefficienten i jord,  $D_p$ , er beregnet ud fra fasefordelingen med WLR-modellen beskrevet i /6/.

## METODER

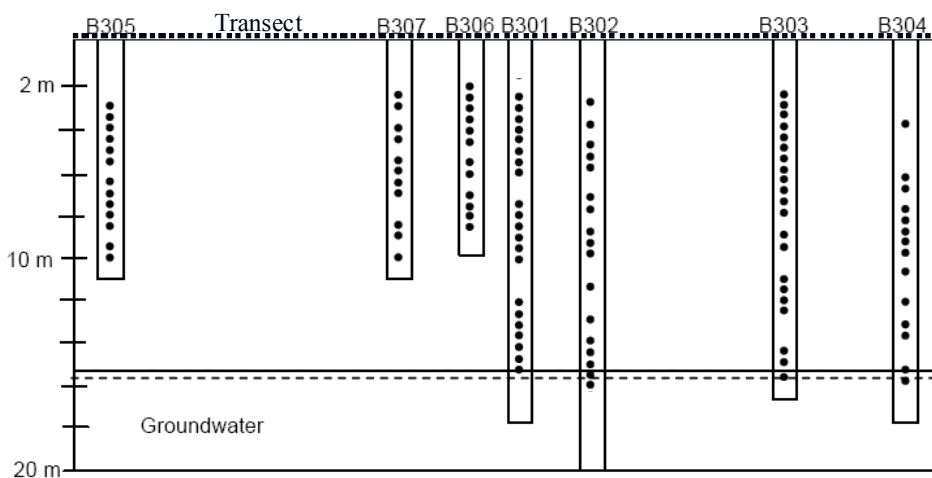
### Borearbejde og udtagning af prøver

I forbindelse med dette studie blev der med SonicSampDrill© udført 7 borer (B301-B307), hvorfra der kunne optages intakte borekerner i hele boringens dybde. Boringerne blev placeret som vist på Figur 4, med borerne B301, B302, B306 og B307 placeret i det forurenede kileområde, mens B303, B304 og B305 er i udkanten af området.

Fra borekerner taget i dybderne 2-16 m.u.t. blev der, med få undtagelser, taget prøver af løsjord for hver 0,5 m, som vist på Figur 5. De i alt 100 jordprøver blev medtaget til Aalborg Universitets miljøtekniske laboratorium, hvor der blev udtaget repræsentative delprøver til kemisk, fysisk og biologisk karakterisering. Udover prøver af løsjord, blev der i udvalgte dybder udtaget intakte jordprøver af 100 cm<sup>3</sup> til undersøgelse af jordens densitet og gastransportegenskaber (gasdiffusivitet og luftpermeabilitet).



Figur 4 Placering af boringer med udtagning af borekerner /5/.



Figur 5 Transekt fra lokaliteten, der viser de dybder, der blev udtaget prøver i /5/.

### Geologisk, fysisk og kemisk prøvekarakterisering

Alle 100 jordprøver blev klassificeret geologisk og inddelt i de overordnede jordtyper: gruset moræneler (45 prøver), finsand (17 prøver) og fugtig kalk (18 prøver). Fra hver af disse jordtyper blev udvalgt 2 repræsentative prøver til teksturanalyse og bestemmelse af kalkindhold ( $\text{CaCO}_3$ ). Tyve prøver kunne ikke klassificeres blandt de 3 dominerende jordtyper og benævnes i det følgende "blandet". Disse blev hovedsageligt udgjort af silt samt blandinger af ler og grovsand. Vandindholdet blev bestemt i alle prøver ved vejning efter opvarmning i ovn ved  $105^\circ\text{C}$  over 48 timer. Jordens pH og indhold af total kvælstof og fosfor blev bestemt som angivet i /7/ og /8/. Jordens densitet blev bestemt på udvalgte intakte prøver ved vejning og efterfølgende bestemmelse af vandindhold.



### Biologisk prøvekarakterisering

Med det formål, at udtrykke potentialet for aerob kulbrintenedbrydning i de forskellige lagdelinger, blev der udført batch-forsøg for hver af de 100 jordprøver. Delpøver af 10 g jord blev tilført 120 mL glasreaktorer og der blev tilført 30 mL destilleret vand. Benzen ( $C_6H_6$ ) blev anvendt som modelstof og tilført i ca. 3 mg/L. Der blev ikke tilsat næringssalte. Koncentrationen af benzen blev efterfølgende monitoreret over 75 timer ved udtagning af gasprøver fra headspace og analyse med GC-FID. Nedbrydningsrater opnået i disse forsøg er et relativt udtryk for det aerobe nedbrydningspotentiale, dvs. den aktive kulbrintenedbrydende population af bakterier, der findes i de dybder, hvor jordprøverne er udtaget.

I 11 udvalgte prøver blev der desuden foretaget bakterietællinger i et fluorescens-mikroskop efter farvning med DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindol) som beskrevet i /5/. Tællingerne giver det samlede antal bakterieceller i jordprøven, dvs. både aktive, inaktive og døde celler.

## RESULTATER OG DISKUSSION

### Fysisk og kemisk karakterisering af jordprøver

Tabel 1 viser resultater fra den fysiske og kemiske karakterisering af de 100 jordprøver udtaget mellem 2 og 16 m.u.t. Generelt blev der konstateret kalkede og alkaliske forhold, med pH over 8. Indholdet af grus og sten var højt med ca. 20 % i moræneleren og 2 % i finsanden. Indholdet af organisk stof og næringssalte (total kvælstof og fosfor) var generelt lavt, hvilket er karakteristisk for de dybere jordlag. Som forventet var indholdet af kalk, organisk stof og næringssalte højere i moræneler end i finsand. Desuden varierede vandindholdet betydeligt mellem lagdelingerne, typisk med laveste vandindhold i sandaflejringer og med højeste vandindhold (tæt på mætning) i kalkaflejringer.

Jordtype	Dybde	Ler (<2 $\mu m$ )	Silt (2-20 $\mu m$ )	Finsand (20-200 $\mu m$ )	Grovsand (200-2000 $\mu m$ )	Kalk ( $CaCO_3$ )	Organisk stof	Vandindhold	pH (KCl)	Total kvælstof	Total fosfor
	m.u.t.	kg kg <sup>-1</sup>	kg kg <sup>-1</sup>	kg kg <sup>-1</sup>	kg kg <sup>-1</sup>	kg kg <sup>-1</sup>	kg kg <sup>-1</sup>	kg kg <sup>-1</sup>	-	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
Gruset moræne-ler	2 – 10	0,176	0,156	0,372	0,296	0,249	0,0019	0,140 (0,029)	8,2 (0,3)	19,8 (9,9)	363 (88)
Finsand	10 - 13	0,050	0,025	0,867	0,059	0,130	0,0012	0,115 (0,039)	8,8 (0,3)	10,2 (4,7)	279 (37)
Fugtig kalk	5 - 8 og 13 - 15	n/a	n/a	n/a	n/a	>600	n/a	0,187 (0,041)	9,2 (0,6)	9,3 (6,6)	n/a
Blandet	2 – 16	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	0,156 (0,046)	8,1 (0,5)	27,1 (26,0)	342 (56)

Tabel 1 Udvalgte fysiske og geokemiske data for de dominerende jordtyper på lokaliteten. Værdier i parentes angiver standardafvigelsen. Indhold af  $CaCO_3$  og organisk stof er pr. kg total TS. Efter /5/.

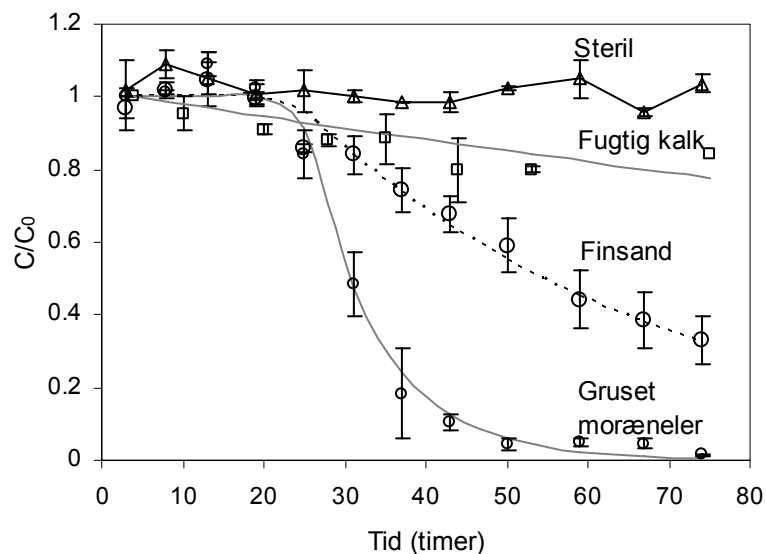
### **Næringsstoffbegrænsning**

Næringsfattige forhold i undergrunden vil typisk betyde begrænset vækst og nedbrydningsaktivitet af jordens bakteriepopulation. Ofte anvendes C:N:P-forholdet 100:10:1 (med masser) som en konservativ tommelfingerregel for det indhold af makronæringsstoffer, der vil tillade ubegrænset mineralisering af en given mængde kulbrinter /3/ /4/. Som beskrevet vurderes det, at der i det 400 m<sup>2</sup> store kildeområde findes omkring 8.000 kg kulbrinter fordelt i forskellige lagdelinger. Det antages, at nedbrydningen finder sted i lagdelingerne 2-10 m.u.t. (gruset moræneler) og 10-13 m.u.t. (finsand). Ved brug af næringsstoffkoncentrationerne angivet i Tabel 1 kan C:N:P på lokaliteten således beregnes til 100:1,6:31.

Denne simple beregning viser, at der er en risiko for, at den naturlige nedbrydning vil være begrænset af kvælstofmangel. Kvælstofbegrænsning ses ofte i tilfælde hvor nedbør ikke infiltrerer og tilfører nyt opløst kvælstof. Erfaringer fra 135 lokaliteter administreret af det amerikanske flyvevåben viste imidlertid, at naturlig nedbrydning under aktiv ventilerung i umættet zone så godt som altid er i stand til fjerne kulbrinter, og dette på trods af teoretisk næringsstoffbegrænsning i flere tilfælde /15/. Typisk vil tilsætning af næringsstoffer dog medføre betydeligt højere fjernelsesrater. Det vurderes således, at der trods kvælstofbegrænsning i nogen grad er potentiale for naturlig nedbrydning på lokaliteten. Dette gælder vel at mærke kun hvis alle andre forudsætninger opfyldes.

### **Nedbrydning i batch-forsøg**

Batch-reaktorer er hyppigt anvendt på forurenede lokaliteter til kvalitativ test for nedbrydeligheden af diverse kemikalier og til at udpege evt. begrænsende faktorer. I batch-forsøg i dette studie blev benzen nedbrudt i alle 100 jordprøver indenfor 2 uger, hvilket bekræfter, at benzen-nedbrydere så godt som altid vil være til stede på forurenede lokaliteter /3/. Figur 6 viser eksempler på nedbrydningsforløb for typiske jordtyper på lokaliteten. Sterile kontrolprøver viste, at adsorption og kemisk nedbrydning ikke har betydning på kort tidsskala i disse lavorganiske jordprøver, og faldende koncentrationer i ikke-sterile prøver skyldes derfor biologisk nedbrydning. Nedbrydningen startede typisk efter 5-20 timers tilvænningsstid (lagfase) og fulgte 1.-ordens kinetik med nedbrydningskonstanter ( $k_1$ ) varierende fra ~0 til 5 dag<sup>-1</sup>. Tabel 2 viser til sammenligning 1. ordens nedbrydningskonstanter fra batch-forsøg opgivet i litteraturen. Det bemærkes, at rater opnået i dette studie er relativt høje på trods af de næringsfattige forhold, der træffes i de dybere jordlag.



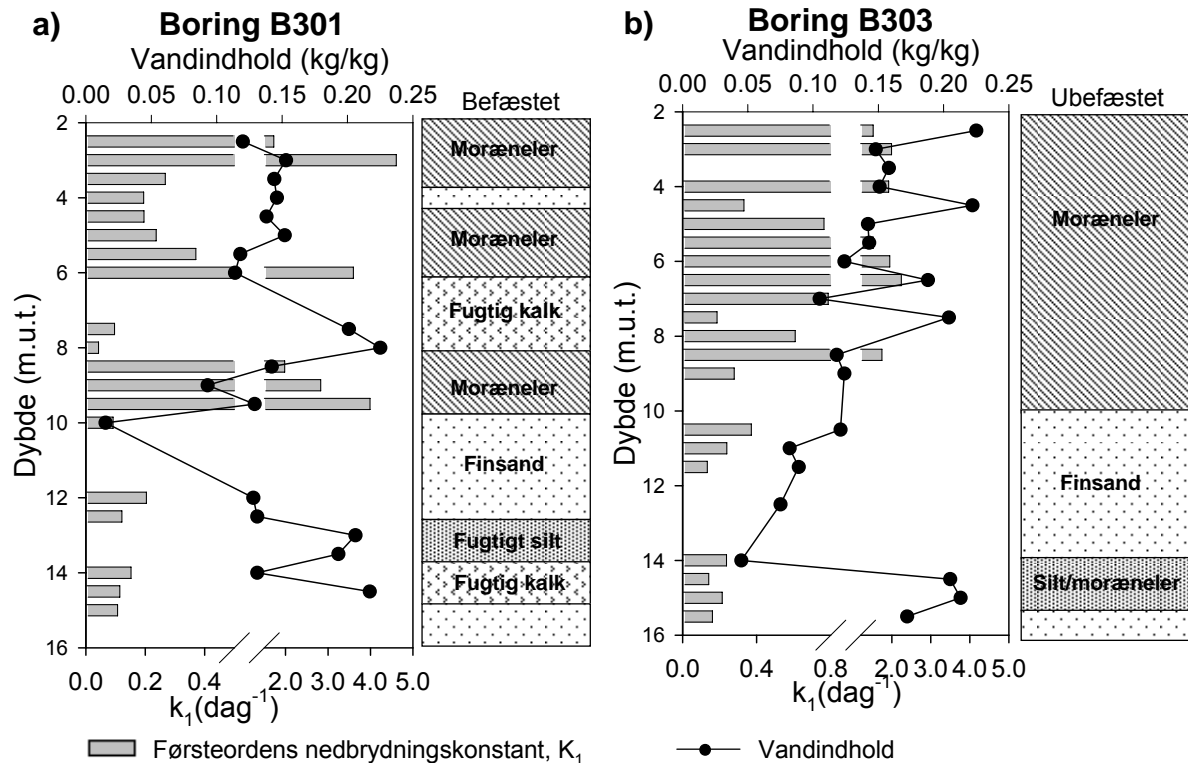
Figur 6 Eksempler på nedbrydningsforløb i sterile prøver samt prøver af 3 typiske jordtyper.  $C/C_0$  angiver den relative koncentration.  $C_0$  var  $\sim 3$  mg/L. Efter /5/.

$k_1$ ( $d^{-1}$ )	Forsøgsbetingelser	Reference
2.3	25 °C, gruset moræneler, kalkholdig, slurry	Dette studie
0.89	25 °C, finsand, kalkholdig, slurry	Dette studie
0.083	25 °C, kalk, slurry	Dette studie
1.13	25 °C, blandede jordprøver, slurry	Dette studie
0.023	25 °C, umættet kalkholdig jord	/9/
0.0057	25 °C, umættet kalkholdig jord	/9/
0.12	22 °C, blanding af sediment og flodvand	/10/
12.80	35 °C beriget sediment fra forurenede grundvandsmagasin	/11/
0.20	10 °C, grundvand	/12/
2.8	25 °C, 10 g umættet finsand fra 4.5 m.u.t.	/13/

Tabel 2. Nedbrydningsrater fra batch-forsøg angivet i litteraturen. Der er antaget førsteordenskinetik.

Figur 7 a) og b) viser dybdeprofiler af  $k_1$ , vandindhold og geologi i boring B301 og B303, der er repræsentative for undergrunden hhv. indenfor og i udkanten af det forurenede kildeområde. Boring B301 indeholdt forurening fra omkring 5 m.u.t. og ned til grundvandsspejlet, mens boring B303 kun var lettere forurenede. Vandindholdet følger den geologiske lagfølge, idet kalklagene typisk er tæt på vandmætning. Moræneleren indeholder 0,10-0,15 g  $H_2O/g$  TS og finsand lidt mindre. De to profiler illustrerer den høje grad af heterogenitet i umættet zone med adskillige større og mindre lagdelinger med varierende vandindhold. Som eksemplificeret i Figur 6 foregik nedbrydningen generelt hurtigst i prøver af gruset moræneler, der fandtes i dybden 2-10 m.u.t. Nedbrydningen var typisk langsommere i dybere jordlag, hvilket sandsynligvis kan relateres til grovere tekstur eller høje vandindhold. Det formodes således, at aftagende mikrobiologisk aktivitet med dybden primært finder sted i

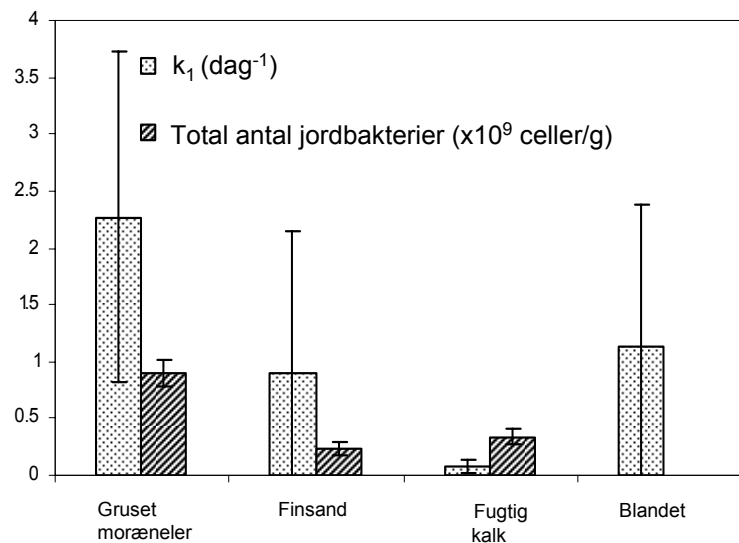
de øverste 1-2 m og, at nedbrydningen i de dybere jordlag primært vil være styret af jordfysiske og geokemiske forhold.



Figur 7 Dybdeprofiler fra feltlokaliteten. Boring B301 er indenfor det forurenede kildeområde, mens boring B303 er i udkanten. Efter /5/.

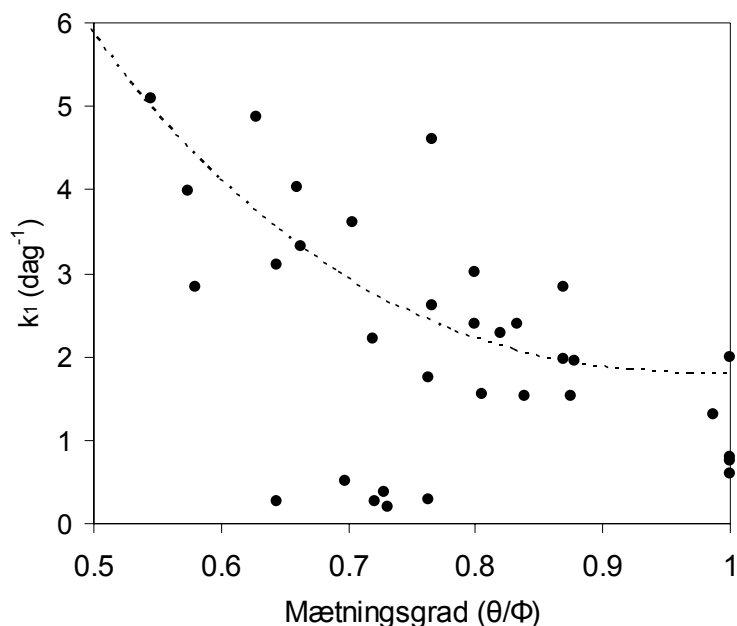
### Effekt af jordtype og vandindhold

Der kunne generelt observeres en tydelig effekt af jordtype på nedbrydningsraten målt i batchforsøgene. Som det ses af Figur 8, er middelværdien af  $k_1$  faldende i rækkefølgen gruset moræneler, finsand, fugtig kalk. Store standardafvigelser afslører imidlertid betydelig variabilitet, også inden for hver jordtype. Bakterietællinger i udvalgte jordprøver viste  $9,0 \times 10^8$  celler  $\text{g}^{-1}$  i prøver af gruset moræneler,  $2,3 \times 10^8$  celler  $\text{g}^{-1}$  i prøver af finsand og  $3,3 \times 10^8$  celler  $\text{g}^{-1}$  i prøver af kalk. Dette er i overensstemmelse med tidligere studier af bakterieindholdet i dyb umættet zone, der viste værdier mellem  $10^7$  og  $10^9$  celler  $\text{g}^{-1}$  og en tendens til større antal i prøver af finere tekstur. Resultaterne indikerer endvidere, at forureningens lange historie har givet anledning til opformering af en betydelig population af mikroorganismer.



Figur 8 Middelverdier for typiske jordtyper af  $k_1$  bestemt ved batch-forsøg samt bakterietællinger. Der er ikke talt bakterier i prøver fra 'blandet'. Redigeret fra /5/.

I Figur 9 er  $k_1$  i prøver af gruset moræner plottet mod den relative vandmætning under in situ-forhold. Det bemærkes, at højeste  $k_1$  findes ved omkring 55-65 % in situ-mætning (laveste vandindhold), mens højere in situ-vandmætning medfører faldende nedbrydningsaktivitet i batchforsøgene. Dette kan relateres til begrænset geniltning af jordlag med højt vandindhold og dermed en hæmmet aerob vækst af jordbakterier i forhold til jordlag, hvor bakterierne i årevis uhæmmet har kunnet nedbryde forurening med ilt som elektronaccepter. Netop det faktum, at vandmætningen er negativt korreleret til potentiel diffusiv transport i jorden gør vandindholdet til en god indikator for om aerob nedbrydning er mulig. Der skal dog gøres opmærksom på, at lave vandindhold (lavere end omkring 50 % vandmætning) ligeledes vil kunne hæmme bakterierne i form af forringet substratoptag og enzymaktivitet. På Figur 9 findes en gruppe datapunkter, hvor  $k_1$  er lav uafhængigt af vandmætningen. Dette illustrerer, at selvom vandindholdet er vigtigt for vækst og aktivitet af jordbakterier, så vil andre faktorer ligeledes kunne hæmme nedbrydningen. Bl.a. kan økotoksiske effekter som følge af høje forureningskoncentrationer forhindre naturlig nedbrydning i "hot spots" således, at nedbrydningen fortrinsvis sker efter fortynding i de omkringliggende jordzoner.



Figur 9 Sammenhæng mellem vandmætning og  $k_1$ .  $\theta$ : volumetrisk vandindhold ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ),  $\phi$ : porøsitet ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ). Efter /5/.

### Naturlig nedbrydning på feltlokalitet

Relativt høje batch-nedbrydningsrater i prøver fra feltlokaliteten indikerer tilstedeværelsen af en aktiv kulbrintenedbrydende bakteriepopulation til trods for kvælstofbegrænsning i den dybe umættede zone. Dette viser også, at aerob nedbrydning i nogen grad finder sted in situ, hvilket er interessant i forhold til risikovurdering. Det er imidlertid usandsynligt, at nedbrydningsraterne fundet i laboratoriet under noget nær optimale betingelser vil kunne genfindes under feltforhold. Udover den forringede distribution af ilt og forurening til stede in situ er det vigtigt at pointere, at effektiv in situ-nedbrydning i umættet zone forudsætter stabile aerobe forhold. Aerob nedbrydning i det stærkt forurenede kildeområde, hvor ilten i poreluften er forbrugt, vil derfor være begrænset af ilttilførslen fra atmosfæren eller fra fjerntliggende aerobe zoner.

Generelt høje PID udslag i prøver af gruset moræneler tyder på, at gastransport er mulig selv i aflejringer af finere tekstur. Dette blev desuden bekræftet af laboratoriemålinger af gasdiffusivitet og luftpermeabilitet i intakte  $100\text{ cm}^3$  jordprøver udtaget i moræneleren, der viste, at gastransport sandsynligvis vil være den dominerende transportmekanisme for ilt og VOC'er /5/ /14/. Dette demonstrerer, at gruset moræneler, som den vi ofte finder i Danmark, under afdrænede forhold ikke nødvendigvis udelukker gasformig transport af ilt og forurening.

### KONKLUSION OG PERSPEKTIVERING

Dette studie viser en naturlig nedbrydning, der potentielt kan medføre en massereduktion af benzin- og dieselforurening i den dybere umættede zone. Imidlertid viser resultaterne også, at geologisk lagdeling og varierende vandindhold kan spille en afgørende rolle for om

nedbrydningen vil være signifikant under in situ-forhold. Fugtige og lavpermeable linser af få centimeters tykkelse kan forringe betingelserne for aerob naturlig nedbrydning /1/. Ved afdrænedede forhold vil gruset moræneler dog tillade tilstrækkelig gastransport til, at lerformationer kan bidrage til aerob omsætning af kulbrinte-forurening. Netop moræneleren indeholder et biologisk potentiale der er væsentligt større end i sandjorde. Risikoberegninger i umættet zone ved brug af ”tilfældige” nedbrydningskonstanter fra litteraturen og uden hensyntagen til de aktuelle geologiske og geokemiske forhold kan derfor være særdeles usikre.

På baggrund af dette studie anbefales det, at geologiske og konceptuelle modeller, der skal ligge til grund for en vurdering af naturlig nedbrydning på forurenede lokaliteter, inkluderer informationer om geologisk heterogenitet og eventuelle lagdelingernes forskellige egenskaber. Udover visuel karakterisering af både større og mindre geologiske aflejringer, bør der foretages teksturanalyse af de dominerende jordtyper. Desuden er vandindholdet, som beskrevet, en nøgleparameter, der bør inddrages i den geologiske model som profiler af jordens fysiske fasefordeling ( $\text{cm}^3$  vand :  $\text{cm}^3$  poreluft :  $\text{cm}^3$  partikler). Endeligt kan der ved vurdering af potentialet for naturlig nedbrydning inddrages geokemiske målinger af redox- og næringsstofferforhold i alle væsentlige geologiske formationer.

Parameter	Metode
Teksturanalyse (inkl. indhold af grus/sten, organisk stof og kalkindhold)	Laboratorieanalyse
Pakningsgrad (kg TS/L jord)	Bestemmelse af vandindhold i intakte jordprøver med kendt volumen
Poreluftmålinger af $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , VOC'er	Feltmåling
Total-indhold af kvælstof og fosfor	Laboratorieanalyse
pH	Laboratorieanalyse
Forekomst af sprækker	Visuel vurdering

Tabel 3 Forhold og måleparametre, der med fordel kan inddrages i en indledende vurdering af potentialet for naturlig nedbrydning i umættet zone. Supplerende undersøgelser bør involvere in situ-tests.

Parametrene listet i tabel 3 vil give gode forudsætninger for at foretage en indledende vurdering af en kulbrinte-forurenings udbredelse på kort og på langt sigt i umættet zone. Dette gælder både forhold vedrørende den diffusive og advektive gastransport, fugacitetsbetragtninger samt naturlig nedbrydning.

I tilfælde hvor ilt vil være begrænsende for den aerobe nedbrydning kan in situ nedbrydningshastigheder estimeres fra en beregning af ilt-diffusionen ned til (hen til) forureningen under antagelse af en omregningsfaktor (for benzin og dieselolie typisk 3,1 kg  $\text{O}_2$  pr. kg kulbrinter /15/). Dette kan gøres simpelt i 1D vha. Ficks 1. lov (som det gøres i JAGG) og giver en god indikation af om aerob nedbrydning overhovedet kan gøre en forskel i den aktuelle sag. I denne sammenhæng bør der desuden foretages screeninger af poreluftens indhold af  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  og evt. VOC'er i de dominerende lagdelinger. Yderligere dokumentation af naturlig nedbrydning kan involvere in situ-respirationstests eller direkte monitoring med udtagning af jordprøver som det f.eks. anbefales af de amerikanske myndigheder /16/.

## REFERENCER

- /1/ Hers, I., J. Atwater, L. Li, og R. Zapf-Gilje. 2000. Evaluation of vadose zone biodegradation of BTX vapours. *J. Contam. Hydrol.* 46:233-264.
- /2/ Baehr, A., P. E. Stackelberg, og R. J. Baker. 1999. Evaluation of the atmosphere as a source of volatile organic compounds in shallow groundwater. *Wat. Resour. Res.* 35:127-136.
- /3/ Loll, P. 2008. Oprensning af olie- og benzinfureninger – status for naturlig nedbrydning og biologiske afværgeteknikker med focus på olie og benzinfureninger. ATV-møde: Afværgeteknologier – state of the art.
- /4/ Paul, E.A. 2007. Soil microbiology, ecology and biochemistry (3th ed.). Academic Press.
- /5/ Kristensen, A., Henriksen, K., Scow, K. og P. Moldrup. 2009 (under udarbejdelse). Effect of Soil Physical Heterogeneity on Potential Intrinsic Biodegradation in a Deep Vadose zone Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. *Vadose Zone Journal*.
- /6/ Moldrup, P., T. Olesen, T. Komatsu, P. Schjønning, og D.E. Rolston. 2001. Tortuosity, diffusivity, and permeability in the soil liquid and gaseous phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:613-623.
- /7/ Keeney, D.R., og D.W. Nelson. 1982. Nitrogen – Inorganic Forms. *i:* A.L. Page and R.H. Miller (ed.). *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties* (2nd Edition). 595-624. ASA-SSSA. Madison WI.
- /8/ Olsen, S.R. og L.E. Sommers. 1982. Phosphorous. *i:* A.L. Page and R.H. Miller (ed.). *Methods of soil analysis. Part 2 - Chemical and microbiological properties* (2nd Edition). ASA-SSSA. Madison WI.
- /9/ Watwood, M.E. C.S. White, and C.N. Dahm. 1991. Methodological modifications for accurate and efficient determination of contaminant biodegradation in unsaturated calcareous soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 57:717-720.
- /10/ Lee, R.F., og C. Ryan. 1978. Proc. Of workshop on: Microbial degradation of organochlorine compounds in eustuarine waters and sediments. *i:* Bourquin, A.W., and P.H. Pritchard (ed.). *Microbial degradation of pollutants in marine environments workshop: Pensacola Beach FL, April 9-14, 1979.*
- /11/ Deeb, R.A., og L. Alvarez-Cohen. 1998. Temperature effects and substrate interactions during the aerobic biotransformation of BTEX mixtures by toluene-enriched consortia and *rhodococcus rhodochrous*. *Biotech. Bioeng.* 62:526-537.
- /12/ Nielsen, P.H., og T.H.Christensen. 1994. Variability of biological degradation of aromatic hydrocarbons in an aerobic aquifer determined by laboratory batch experiments. *J. Contam. Hydrol.* 15:305-320.
- /13/ Kristensen, A.H. 2006. Soil column method for examination of volatile organic chemical diffusion and degradation in the unsaturated zone. Afgangprojekt. Aalborg Universitet.
- /14/ Kristensen, A.H., Mortensen, L., Høj, A.R. og P. Møldrup. 2008. Undersøgelse ved brug af kerneboringer. *Vand & Jord*, 15.
- /15/ Downey, D.C., R.E. Hinchee, og R.N. Miller. 1999. Cost-effective remediation and closure of petroleum contaminated sites. Battelle Press, Columbus, Ohio.
- /16/ US EPA. 2004. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: A guide for corrective action plan reviewers. EPA 510-R-04-002.